

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-83736

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058				
C 0 1 B 31/08	Z	9375-5E	H 0 1 G 9/ 00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-216446

(22) 出願日 平成6年(1994)9月9日

(71) 出願人 000231235

日本酸素株式会社
東京都港区西新橋1丁目16番7号

(72) 発明者 大崎 琢志

山梨県北巨摩郡高根町下黒沢3054-3 日
本酸素株式会社山梨研究所内

(72) 発明者 若泉 章

山梨県北巨摩郡高根町下黒沢3054-3 日
本酸素株式会社山梨研究所内

(72) 発明者 木暮 光男

山梨県北巨摩郡高根町下黒沢3054-3 日
本酸素株式会社山梨研究所内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

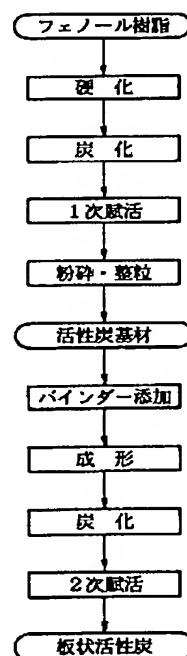
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサー用活性炭電極の製造方法及び活性炭電極

(57) 【要約】

【目的】 大きな板状に成形可能な機械的強度を有し、かつ大電流放電が可能な電気二重層コンデンサー用として好適な活性炭電極を提供することを目的としている。

【構成】 本発明の電気二重層コンデンサー用活性炭電極の製造方法は、炭素化合物を炭化処理して得られた炭化物に、1次賦活処理を施して炭素基材とし、該炭素基材にバインダーを加えて成形体とし、該成形体を炭化処理した後に、2次賦活処理を施す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素化合物を炭化処理して得られた炭化物に、1次賦活処理を施して炭素基材とし、該炭素基材にバインダーを加えて成形体とし、該成形体を炭化処理した後に、2次賦活処理を施すことを特徴とする電気二重層コンデンサー用活性炭電極の製造方法。

【請求項2】 炭素化合物がフェノール樹脂であることを特徴とする請求項1の電気二重層コンデンサー用活性炭電極の製造方法。

$$\text{賦活収率} = (\text{賦活処理後の重量} / \text{賦活処理前の重量}) \times 100 \cdots (i)$$

により得られる2次賦活処理における賦活収率が75%以上であることを特徴とする請求項1から3のいずれかの電気二重層コンデンサー用活性炭電極の製造方法。 ※ かつ次式(ii)

$$\text{総合賦活収率} = 1 \text{ 次賦活処理の賦活収率} \times 2 \text{ 次賦活処理の賦活収率} \div 100 \cdots$$

… (ii)

により得られる総合賦活収率が70～95%であることを特徴とする請求項1から3のいずれかの電気二重層コンデンサー用活性炭電極の製造方法。

【請求項6】 請求項1から5記載の電気二重層コンデンサー用活性炭電極の製造方法により製造され、比表面積が600～1500 m²/gであることを特徴とする電気二重層コンデンサー用活性炭電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気二重層コンデンサーとして好適に用いられる活性炭電極の製造方法とそれにより得られる活性炭電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気二重層コンデンサーは、パソコンなどの電子機器のバックアップ用電源として実用されており、また自動車の補助バッテリーなど瞬間大電流供給用補助電源用としても開発が行われている。この電気二重層コンデンサーの電極は分極性電極と称され、大きな静電容量を持つことが要求されている。そのために分極性電極の材料としては比表面積の大きい導電性の炭素材料が使用され、特に賦活済みの活性炭が好ましい。賦活済みの活性炭基材としては、粉末状と繊維状のものとがある。

【0003】 活性炭の製造には、コークス、石炭、ヤシガラ炭などの炭素質のものから、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂など、様々な熱分解性炭素化合物が原料として用いられる。図6aはフェノール樹脂を原料とした活性炭製造工程の概要である。この図に示す如く、まずフェノール樹脂を硬化した後、乾留して炭素以外の成分を揮発させる炭化工程を経て賦活し、必要に応じて粉碎・整粒して粉末ないし粒状の活性炭基材を得る。なお、炭素化合物原料にアクリル繊維などを用いて、繊維形状を保ったまま、同様にして、炭化処理などの工程を経て繊維状活性炭基材を得る方法も知られている。

【0004】 従来、電気二重層コンデンサーの分極性電極には、前記粉末ないし粒状の活性炭基材を硫酸溶液と

* 炭電極の製造方法。

【請求項3】 バインダーが、フェノール樹脂粉末、有機溶剤および親油性液体からなる組成物であることを特徴とする請求項1または2の電気二重層コンデンサー用活性炭電極の製造方法。

【請求項4】 1次賦活処理および2次賦活処理が、炭酸ガス雰囲気または水蒸気雰囲気中での熱処理であり、かつ次式(i)

$$\text{賦活収率} = (\text{賦活処理後の重量} / \text{賦活処理前の重量}) \times 100 \cdots (i)$$

により得られる2次賦活処理における賦活収率が75%以上であることを特徴とする請求項1から3のいずれかの電気二重層コンデンサー用活性炭電極の製造方法。 ※ かつ次式(ii)

$$\text{総合賦活収率} = 1 \text{ 次賦活処理の賦活収率} \times 2 \text{ 次賦活処理の賦活収率} \div 100 \cdots$$

… (ii)

混合してペースト状として用いられているが、活性炭粒子間の接触抵抗が大きく、大きな電流を流せなかった。また、繊維状活性炭布を使用する場合も同様に、繊維間の接触抵抗と単位体積当りの活性炭密度が小さく、大電流を得ることができなかった。

20 【0005】 そこで、図6bに示すように、活性炭基材に、更にバインダーを加えて成形し、加えたバインダーを同様に炭化して焼結し、板状の成形体とする方法が考えられる。バインダーには、炭化後、基材と同じ炭素質となる熱分解性炭素化合物が選択されるが、この場合、原料と同じフェノール樹脂が好ましい。基材に繊維状活性炭を用いた場合も、バインダーで繊維間の空間を埋め込み、同様に炭化して焼結すれば、密度の大きい板状となり、分極性電極としての使用が期待できる。

【0006】

30 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記のような従来の活性炭基材にバインダーを加えて炭化・焼結して得た電気二重層コンデンサー用の活性炭分極性電極は、その重量当りの静電容量が、しばしば基材よりも低くなるという不都合があった。その原因については、上記従来の方法においては、加えたバインダーが炭化して生成した炭素質成分が賦活されていないのみならず、この炭素質成分によって基材の活性が何らかの理由で阻害されるのではないかと推察される。そこで、図6cに示すように、活性炭基材を得る前には賦活せず、未賦活の活性炭粉末にバインダーを添加し成形した後に最後に賦活処理を施すことを試みたが、十分な機械的強度のものが得られず、賦活処理時にクラックが発生し、成形が困難であった。さらに、静電容量も期待する程向上しなかった。以上のように前記従来の方法によって作製された活性炭電極は、機械的強度が弱いために、大電流放電に適した大きな板状のものが得られていないのが実情である。

50 【0007】 本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、大きな板状に成形可能な機械的強度を有し、かつ大電流放電が可能な電気二重層コンデンサー用として好適

な活性炭電極を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の電気二重層コンデンサー用活性炭電極の製造方法は、炭素化合物を炭化処理して得られた炭化物に、1次賦活処理を施して炭素基材とし、該炭素基材にバインダーを加えて成形体とし、該成形体を炭化処理した後に、2次賦活処理を施すことを特徴としている。

【0009】前記炭素化合物には、ヤシガラ、木質、石炭、ピッチ、天然高分子、合成高分子などいずれも使用*10

賦活収率 = (賦活処理後の重量 / 賦活処理前の重量) × 100 …… (i)

により得られる2次賦活処理の賦活収率が75%以上となるように熱処理の温度と時間を選択することを特徴と※

総合賦活収率 = 1次賦活処理の賦活収率 × 2次賦活処理の賦活収率 ÷ 100 ……

… (ii)

により得られる総合賦活収率が70~95%であることを特徴としている。

【0011】また、本発明の電気二重層コンデンサー用の活性炭電極は、前記方法によって製造した該活性炭電極が、600~1500 m²/gの比表面積を有することを特徴としている。

【0012】

【作用】賦活済みの活性炭基材をフェノール樹脂などのバインダーを用いて板状の電極形状に成形した後、バインダー等を炭化する従来の方法(図6b)による活性炭成形体は、その活性が基材のそれより低下することがある。一方、図6cに示すように、基材の活性炭の製造工程では賦活せず、焼結後に1回で賦活すると、板状成形体への成形性が悪い。

【0013】そこで、1回の賦活のみでは電気二重層コンデンサー用の活性炭電極は得られず、図1に示すように、予め賦活(1次賦活)した活性炭基材をバインダーを用いて板状の電極形状に成形した後、バインダー等を炭化し、その後に再度賦活(2次賦活)することが、電気二重層コンデンサー用の活性炭電極を得るために必須であることを解明した。さらに、賦活の条件について試行錯誤を繰り返し、種々考究した結果、賦活収率が、成形性のみならず、静電容量に極めて重要な要件であることを見出した。

【0014】まず、2次賦活処理において、上記式

(i)により示される賦活処理収率が成形性に及ぼす影響が大きく、その値が75%以上でなければ良好な電極形状に成形することができない。また、1次および2次の賦活収率の積である総合賦活収率が70~95%の範囲となるように熱処理の温度と時間を選択することにより、静電容量が高く、かつ安定な静電容量の値が得られる。さらに、比表面積が600~1500 m²/gの範囲の時に、安定で高い静電容量の活性炭電極が得られる。

【0015】したがって、上記活性炭電極の製造工程に

*できるが、フェノール樹脂が好適である。また、前記バインダーとしては、フェノール樹脂粉末をアルコール類や、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などの有機溶剤とクレオソート油、コールタール、アントラセン油、灯油、流動パラフィン、エチレングリコール、グリセリンなどの親油性液体に溶解したものが使用できる。

【0010】ここで、賦活処理とは、炭酸ガスまたは水蒸気雰囲気中で材料を熱処理することであり、本発明にあっては、2次賦活処理において次式(i)

※している。さらに次式(ii)

において、上記賦活収率および比表面積を管理することによって、成形性に優れ、静電容量の高い高品質な活性炭電極を安定に得ることができる。

【0016】

【実施例】本発明を実施例によって更に詳細に説明する。図1に示す製造工程に従って、フェノール樹脂を原料として活性炭電極の製造を実施した。下記実施例1、2において、実施例1は、炭酸ガス雰囲気中での賦活処理の効果を、また、実施例2は、水蒸気雰囲気中での賦活処理の効果を調べたものである。実施例1での実験(1)~(11)は、1次および2次賦活処理の温度と時間を変化させてその影響を調べたものである。また実験(12)~(14)では、2次賦活処理を行わず、また、実験(15)では、1次賦活処理を行わなかった結果を比較したものである。

【0017】実施例1：炭酸ガス雰囲気中での賦活実験(1)

ノボラック型フェノール樹脂を160℃で硬化した後、約2mm角に破碎した。これを、窒素ガス中、900℃で30分熱処理して炭化した。引き続き、炭酸ガス中、900℃で1時間熱処理して1次賦活し、比表面積650 m²/gの粒状活性炭基材を得た。1次賦活収率(=賦活後の重量/賦活前の重量)は92%であった。

【0018】この粒状活性炭基材を粉碎して、平均粒径8 μmの粉末として、この粉末100重量部に対し、バインダーとしてフェノール樹脂15重量部、エタノール8重量部、およびクレオソート20重量部を加えて混練し、圧力500 kg/cm²でプレスして、50×50×1(mm)の板状の成形体とした。

【0019】得られた成形体を、窒素ガス中で、昇温速度100℃/hで900℃に昇温して30分保持して炭化処理し、引き続き炭酸ガス中、800℃で10時間熱処理して2次賦活した。その時の賦活収率(=賦活後の重量/賦活前の重量)は93%であった。従って、総合賦活収率は0.92×0.93×100=86%となる。

得られた成形体のBET比表面積を測定した結果、 $740\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0020】2次賦活処理によって、成形体に反りやクラックの発生等は無かったので、これから、 $14\text{ mm}\phi$ （厚さ 1 mm ）の円板を2枚切り出し、真空中で $30\text{ wt}\%$ 硫酸溶液を含浸させて図2に示す測定用セルを作製し、静電容量を求めた。図2中、符号1は活性炭電極、2はガスケット、3は集電極、4はセパレータである。静電容量Cは一般に、充電後、一定電流Iで放電し、電圧V1からV2まで低下する時間 Δt を測定し、下式(iii)によって求めることができる。

$$C = I \times \Delta t / (V_2 - V_1) \dots\dots (iii)$$

ここでは、 900 mV で24時間充電後 $4\text{ mA}/\text{cm}^2$ で放電し、引き続き、2時間充電後 $400\text{ mA}/\text{cm}^2$ で放電した。そして、いずれも $V_1 = 540\text{ mV}$ 、 $V_2 = 360\text{ mV}$ として、それぞれ $4\text{ mA}/\text{cm}^2$ の時 $61\text{ F}/\text{cm}^2$ 、 $400\text{ mA}/\text{cm}^2$ の時 $26\text{ F}/\text{cm}^2$ を得た。

【0021】実験(2)～(11)

実験(1)における1次および2次賦活処理の温度と時間を変化させて、それらの成形性および静電容量への影響を調べた。実験(1)の結果も含めて表1にまとめて*

1次および2次賦活処理とも炭酸ガス雰囲気中

実験 番号	1次賦活処理			2次賦活処理			比表面積 m^2/g	総合 収率 %	成形性	静電容量 F/cm^2	
	温度 $^{\circ}\text{C}$	時間 h	収率 %	温度 $^{\circ}\text{C}$	時間 h	収率 %				$4\text{ mA}/\text{cm}^2$	$400\text{ mA}/\text{cm}^2$
(1)	900	1	92	800	10	93	740	86	良好	61	26
(2)	"	1	"	"	20	84	1080	77	"	59	25
(3)	"	2	80	"	20	83	1770	66	"	50	17
(4)	"	1	95	"	31	76	1370	72	"	59	25
(5)	"	1	95	900	2.5	75	1450	71	"	58	24
(6)	"	1	95	"	2.6	73	1700	67	割れあり	—	—
(7)	"	2.5	75	800	20	84	1950	63	良好	43	10
(8)	"	2.7	72	"	10	93	1650	68	"	52	20
(9)	800	1	99	"	1	99	550	98	"	45	9
(10)	"	1	99	"	2	98	570	97	"	51	16
(11)	"	2	98	"	4	97	600	95	"	57	24
(12)	"	1	92	—	—	—	—	—	"	49	16
(13)	"	2	80	—	—	—	—	—	"	50	17
(14)	"	3	70	—	—	—	—	—	"	48	15
(15)	—	—	—	900	2.3	74	—	—	割れあり、モロイ	—	—

【0027】上記表1において、実験(1)～(11)は、本発明方法において必須の要件である1次および2次賦活を実施したものであり、それらの条件を変化させている。まず、2次賦活について、その賦活収率が低下すると板状への成形性が悪くなる傾向が観察された。実験(4)と(5)では、2次賦活収率が、それぞれ76%、75%であり、実用上は差し支えない程度のごく僅かな反りが認められた。実験(6)では、2次賦活収率

* 掲げた。

【0022】実験(12)

実験(1)で得られた成形体を、実験(1)と同じ条件で炭化処理し、2次賦活処理をせず、そのまま $14\text{ mm}\phi$ （厚さ 1 mm ）の円板を2枚切り出して、実験(1)と同様に静電容量を測定した。その結果を表1に掲げた。

【0023】実験(13)

1次賦活の時間を2時間とした以外は、実験(12)と同様にして静電容量を測定した。その結果を表1に掲げた。

【0024】実験(14)

1次賦活の時間を3時間とした以外は、実験(12)と同様にして静電容量を測定した。その結果を表1に掲げた。

【0025】実験(15)

1次賦活を行わなかった以外は実験(1)と同様にし、活性炭電極を得て、静電容量を測定した。その結果を表1に掲げた。

【0026】

【表1】

が73%となり、反りと割れが発生して板状の成形体を得られなかった。以上のことから、2次賦活収率が、75%未満では板状の電極形状に成形できるが、75%以上では十分な成形性が得られないことが判る。さらに、実験(15)は、1次賦活を行っていないもので、割れが発生して脆く板状に成形できなかった。

【0028】板状の電極形状に成形されたものの静電容量を、総合収率の関数として図3に示す。この図におい

て、実線で結んだ点は、1次および2次賦活を行ったものであり、電流 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ と $400\text{mA}/\text{cm}^2$ ともに、総合収率が、70～95%の範囲で高い静電容量を示しているが、70%未満および95%以上では静電容量が低下している。一方、破線で結んだ点は、2次賦活を行っていないもの（実験（12）～（14））であり、静電容量は低い。

【0029】実施例2：水蒸気雰囲気中での賦活
実施例2では、図1に示す製造工程に従って、1次および2次賦活処理を水蒸気雰囲気中にて行った。実験（16）～（22）は1次および2次賦活処理の温度と時間を変化させてその影響を調べたものである。一方、実験（23）～（24）では2次賦活処理を行わなかった結果を比較したものである。

【0030】実験（16）

ノボラック型フェノール樹脂を、実験（1）と同様にして硬化、炭化した。引き続き、水蒸気雰囲気中、 800°C で3.5時間熱処理して1次賦活し、比表面積 $620\text{m}^2/\text{g}$ の粒状活性炭基材を得た。1次賦活収率は94%であった。

【0031】上記粒状活性炭基材を、平均粒径 $8\mu\text{m}$ に*

1次および2次賦活処理とも炭酸ガス雰囲気中

実験 番号	1次賦活処理			2次賦活処理			比表面積 m^2/g	総合 収率 %	成形性	静電容量 F/cm^3	
	温度 $^\circ\text{C}$	時間 h	収率 %	温度 $^\circ\text{C}$	時間 h	収率 %				$4\text{mA}/\text{cm}^2$	$400\text{mA}/\text{cm}^2$
(16)	800	3.5	94	800	9	85	970	80	良好	58	22
(17)	"	2	97	"	2	97	620	94	"	56	21
(18)	"	5	92	"	15.5	76	1500	70	"	55	20
(19)	750	2	98	750	1	99	570	97	"	37	11
(20)	800	10	83	800	15	76	1920	63	"	39	7
(21)	"	5	92	"	15.5	74	1620	68	割れあり	—	—
(22)	750	5	95	"	16.5	72	—	68	割れあり	—	—
(23)	800	8.5	89	—	—	—	—	—	良好	50	14
(24)	"	16	73	—	—	—	—	—	"	49	13

【0035】上記表2において、実験（16）～（22）は、本発明方法において必須の要件である1次および2次賦活を実施したものであり、それらの条件を変化させている。まず、2次賦活について、その賦活収率が低下すると板状への成形性が悪くなる傾向が観察された。2次賦活収率が74%、72%と75%に達していない実験（21）と（22）では反りと割れが発生して板状の成形体を得られず、75%未満では十分な成形性が得られないことが判る。

【0036】次に、板状の電極形状に成形されたものの静電容量を、総合賦活収率の関数として図4に示す、この図において実線で結んだ点は、1次および2次賦活を行ったものであり、電流 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ と $400\text{mA}/\text{cm}^2$ ともに、総合収率が70～95%の範囲で高い静電容量を示しているが、70%未満および95%以上で

*粉砕して、実験1と同様にして、バインダーを加えて成形し、良好な成形体を得た後、炭化を行った。引き続き水蒸気雰囲気中、 800°C で9時間熱処理して賦活した。賦活収率は85%であった。従って、総合賦活収率は $0.94 \times 0.85 \times 100 = 80\%$ となる。BET比表面積を測定した結果、 $970\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、実験（1）と同様にして静電容量を測定した結果、 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ の時 $58\text{F}/\text{cm}^3$ 、 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ の時 $22\text{F}/\text{cm}^3$ であった。

10 【0032】実験（17）～（22）

実験（16）における、1次および2次賦活処理の温度と時間を変化させて、それらの成形性および静電容量への影響を調べた。その結果は、実験（16）の結果と合わせて表2に掲げた。

【0033】実験（23）～（24）

水蒸気雰囲気中での1次賦活における条件を変え、2次賦活は行わず、その他は実験（16）と同様にした。板状成形性は良好であったので、静電容量を測定し、その結果を表2に掲げた。

20 【0034】

【表2】

は、静電容量が低下している。一方、破線で結んだ点は、2次賦活を行っていないもの（実験（23）～（24））であり、先のものよりも静電容量が低いことが判る。

40 【0037】また、図5に示すように、BET比表面積は総合収率が増すにつれて小さくなるという関係がある。賦活処理雰囲気が炭酸ガスの場合も水蒸気の場合も、差異がなく、良好な特性を示す総合収率70～95%の範囲に対応するBET比表面積は、 600 から $1600\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による活性炭電極は、炭素化合物を硬化・炭化して得られた炭化物を、1次賦活して活性炭基材を得、これにバインダーを添加して成形し、引き続き2次賦活を施して製造する。

そして本発明では1次および2次賦活の賦活収率が特定の値になるように温度および時間を選択することによって、電極に適した良好な板状に成形でき、かつ、特定な比表面積の活性炭電極が得られ、静電容量の大きな優れた電気二重層コンデンサー用電極が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の活性炭電極の製造方法の一例を示す工程図である。

【図2】図2は本発明の実施例において作製した活性炭電極の断面図である。

【図3】図3は本発明の実施例の結果を示し、炭酸ガス賦活により製造した活性炭電極の静電容量と賦活収率と*

* の関係を示すグラフである。

【図4】図4は本発明の実施例の結果を示し、水蒸気賦活により製造した活性炭電極の静電容量と賦活収率との関係を示すグラフである。

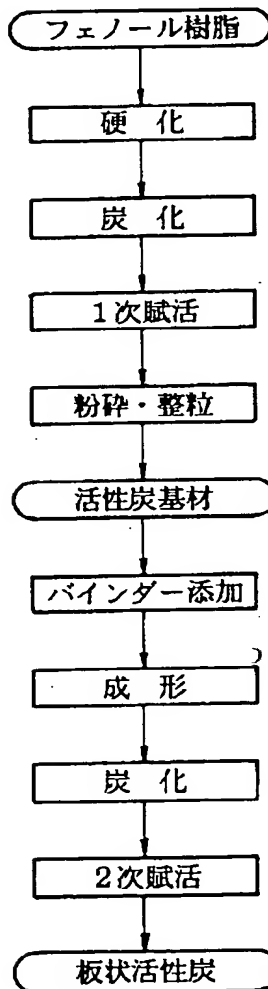
【図5】図5は本発明の実施例の結果を示し、製造した活性炭電極の静電容量とBET比表面積との関係を示すグラフである。

【図6】図6は従来の活性炭および活性炭電極の製造工程を説明する図である。

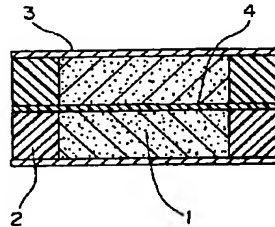
10 【符号の説明】

1……活性炭電極、2……ガスケット、3……集電極、4……セパレータ。

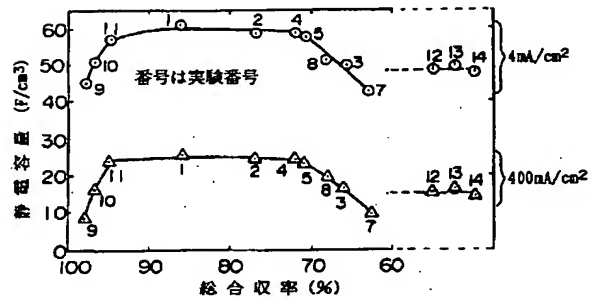
【図1】



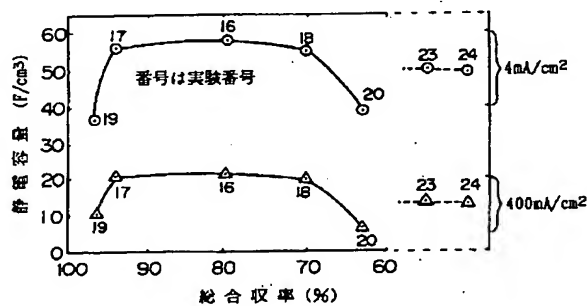
【図2】



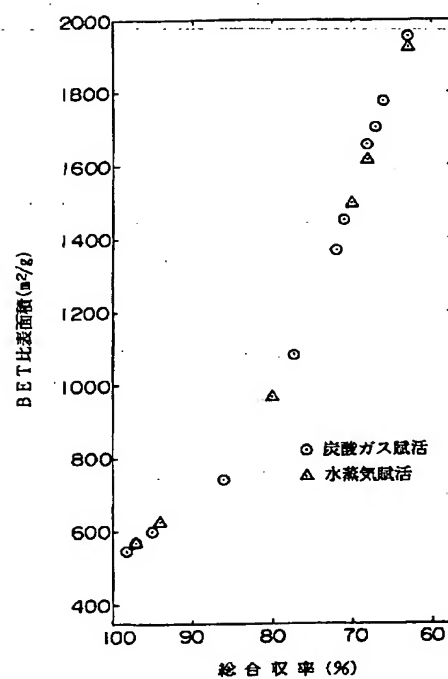
【図3】



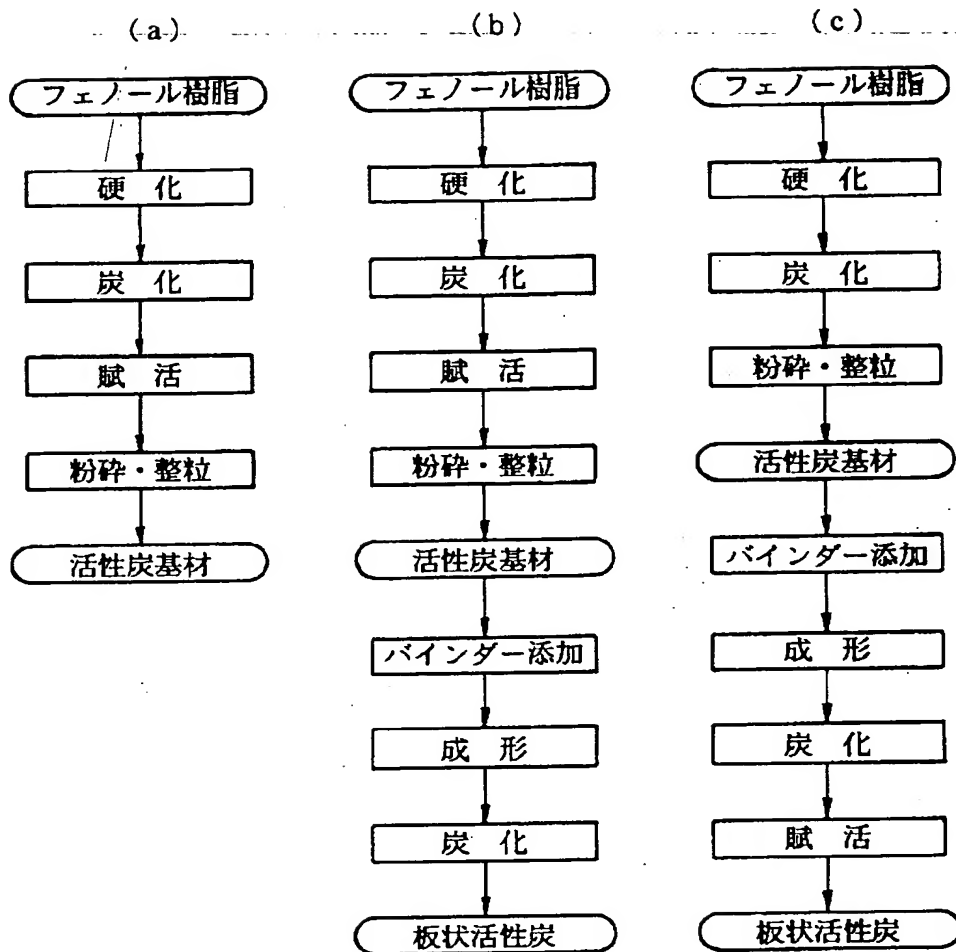
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成6年9月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】2次賦活処理によって、成形体に反りやクラックの発生等は無かったので、これから、14mmφ（厚さ1mm）の円板を2枚切り出し、真空中で30wt%硫酸溶液を含浸させて図2に示す測定用セルを作製し、静電容量を求めた。図2中、符号1は活性炭電極、

2はガスケット、3は集電極、4はセパレータである。静電容量Cは一般に、充電後、一定電流Iで放電し、電圧V1からV2まで低下する時間Δtを測定し、下式(ii)によって求めることができる。

$$C = I \times \Delta t / (V_1 - V_2) \dots\dots (iii)$$

ここでは、900mVで24時間充電後4mA/cm²で放電し、引き続き、2時間充電後400mA/cm²で放電した。そして、いずれもV1=540mV、V2=360mVとして、それぞれ4mV/cm²の時61F/cm³、400mA/cm²の時26F/cm³を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 章寛

山梨県北巨摩郡高根町下黒沢 3054-3 日

本酸素株式会社山梨研究所内

(72)発明者 丸茂 信一

山梨県北巨摩郡高根町下黒沢 3054-3 日

本酸素株式会社山梨研究所内

(72)発明者 宮川 俊哉

山梨県北巨摩郡高根町下黒沢 3054-3 日

本酸素株式会社山梨研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.